

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND  
  
 DEUTSCHES PATENTAMT

**Offenlegungsschrift 2 304 464**

Aktenzeichen: P 23 04 464.6

Anmeldetag: 31. Januar 1973

Offenlegungstag: 8. August 1974

Ausstellungsriorität: —

⑯ Unionspriorität

⑰ Datum: —

⑱ Land: —

⑲ Aktenzeichen: —

⑳ Bezeichnung: Meßfühler für die Überwachung der Funktionsfähigkeit von Katalysatoren in Abgasentgiftungsanlagen von Brennkraftmaschinen

㉑ Zusatz zu: —

㉒ Ausscheidung aus: —

㉓ Anmelder: Robert Bosch GmbH, 7000 Stuttgart

Vertreter gem. § 16 PatG: —

㉔ Als Erfinder benannt: Neidhard, Horst, Dipl.-Chem., 7015 Korntal; Friese, Karl-Hermann, Dipl.-Phys., 7250 Leonberg; Linder, Ernst, Dipl.-Ing., 7130 Mühlacker

R. 1 3 0 5

2304464

23.1.1973 Pf/Kf

Anlage zur  
Patent- und  
Gebrauchsmusterhilfsanmeldung

ROBERT BOSCH GMBH, Stuttgart

Meßfühler für die Überwachung der Funktionsfähigkeit von  
Katalysatoren in Abgasentgiftungsanlagen von Brennkraftmaschinen

Die Erfindung bezieht sich auf einen Meßfühler für die Überwachung der Funktionsfähigkeit von Katalysatoren in Abgasentgiftungsanlagen von Brennkraftmaschinen unter Verwendung einer Sauerstoff-Konzentrationskette mit ionenleitendem Festelektrolyten.

Brennkraftmaschinen erzeugen in ihrem Abgas unter anderem Kohlenmonoxid, Stickoxide sowie unverbrannte oder teilverbrannte Kohlenwasserstoffe, die zur Luftverunreinigung beitragen. Um die durch diese Stoffe hervorgerufene Luftverunreinigung auf einen Minimalwert herabzudrücken, ist es erforderlich, die Ab-

gase von Brennkraftmaschinen möglichst weitgehend von diesen Stoffen zu befreien. Das bedeutet, daß Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe möglichst vollständig in ihre höchste Oxidationsstufe, Kohlendioxid - und im Falle der Kohlenwasserstoffe - Wasser, bzw. Stickoxide in elementaren Stickstoff übergeführt werden müssen.

Eine solche Überführung der schädlichen Anteile des Abgases in die unschädlichen Verbindungen Kohlendioxid, Stickstoff und Wasser kann z. B. dadurch geschehen, daß man die Abgase einer Nachverbrennung unterwirft, indem man sie bei Temperaturen oberhalb etwa 600° C über einen Katalysator leitet. Die Funktionsfähigkeit dieses Katalysators muß jedoch überwacht werden, da nach langerem Gebrauch ein Aktivitätsverlust des Katalysators eintritt. Dieser Aktivitätsverlust ist von der Temperatur-Zeit-Beanspruchung, d.h. der Belastung der Brennkraftmaschine abhängig und macht sich normalerweise im Fahrverhalten des Kraftfahrzeuges, in welchem die Brennkraftmaschine eingesetzt ist, nicht bemerkbar.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Meßfühler anzugeben, der die Überwachung der Funktionsfähigkeit des Katalysators gestattet, so daß er als Geber für eine Einrichtung zur Abgasentgiftung eingesetzt werden kann. Das Signal soll möglichst groß sein, um es ohne großen Aufwand in einem elektronischen Steuergerät weiter verarbeiten zu können. Um eine hohe Lebensdauer zu gewährleisten, soll der Fühler weitgehend unempfindlich sein gegen Katalysatorgifte, vor allem gegen die meistens im Treibstoff vorhandenen Blei-, Schwefel- oder Phosphorverbindungen.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß bei dem Meßfühler die als Meßelektrode dienende, erste Elektrode aus solchen Metallen besteht, die die Einstellung des thermodynamischen Gasgleichgewichtes nicht zu katalysieren vermögen.

409832 / 0482

Bei der üblichen Art der Messung eines Sauerstoffpartialdruckes mit Hilfe eines ionenleitenden Festelektrolyten besteht die Meßelektrode, die mit dem zu messenden Gas in Verbindung steht, aus Platin, also einem die Einstellung des thermodynamischen Gasgleichgewichtes katalysierenden Metall.

Demgegenüber besteht bei der vorliegenden Erfindung die Meßelektrode aus einem Metall, das die Enstellung des thermodynamischen Gasgleichgewichtes nicht zu katalysieren vermag. Als derartige Metalle kommen vor allem Gold oder Silber in Betracht. Bei dem zu messenden Gas handelt es sich um Abgas von Brennkraftmaschinen, das zum Zwecke der Nachverbrennung durch einen Katalysator hindurchgegangen ist. Das Abgas ist leicht reduzierend eingestellt, die Luftzahl  $\lambda$  liegt also bei etwa 0,98 bis 0,99. Bei dieser Abgaszusammensetzung ist noch immer soviel Sauerstoff im Abgas enthalten, daß er sich durch eine Sauerstoff-Konzentrationskette messen läßt. Der Katalysator soll nun dafür sorgen, daß der Sauerstoff des Abgases möglichst weitgehend umgesetzt wird. Ist der Katalysator dagegen nicht mehr funktionsfähig, so ist der Sauerstoff im Abgas unvollständig umgesetzt und es befinden sich noch unumgesetzte Treibstoffanteile im Abgas, die zur Luftverschmutzung beitragen. Die unvollständige Umsetzung bedeutet, daß der Restsauerstoffgehalt im Abgas wesentlich höher ist als dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Auf einen solchen erhöhten Restsauerstoffgehalt soll der erfindungsgemäße Meßfühler ansprechen. Es muß also dafür gesorgt werden, daß an der Dreiphasengrenze der Meßelektrode des Meßfühlers, die mit dem Abgas in Kontakt steht, in dem Moment ein höheres positives Potential auftritt, in welchem der Sauerstoffgehalt des Abgases höher wird als bei intaktem Katalysator.

409832 / 0482

Für die als Gegenelektrode oder Bezugselektrode dienende zweite Elektrode gibt es zwei Varianten: Bei der ersten Variante besteht diese aus einem die Einstellung des thermodynamischen Gasgleichgewichtes katalysierenden Material und ist ebenfalls wie die Meßelektrode vom Abgas umspült. In dieser katalytisch aktiven Gegenelektrode ist der Sauerstoffpartialdruck unabhängig vom Zustand des für die Nachverbrennung verwendeten Katalysators immer verschwindend klein; er entspricht dem thermodynamischen Gleichgewichtsdruck, da das Elektrodenmaterial eine vollständige Umsetzung gewährleistet. An der katalytisch inaktiven Meßelektrode dagegen hängt der Sauerstoffpartialdruck von der katalytischen Aktivität des Nachverbrennungskatalysators ab. Ist dieser Katalysator voll wirksam, so ist der Sauerstoffpartialdruck auch an dieser Elektrode verhältnismäßig klein, wohl aber etwas größer als an der katalytisch aktiven Gegenelektrode. Dies liegt daran, daß der Nachverbrennungskatalysator das thermodynamische Gleichgewicht nicht vollständig einzustellen vermag. Es wird also bei voll wirksamem Katalysator eine Potentialdifferenz von 300 bis 400 Millivolt gemessen. Ist dagegen der Nachverbrennungskatalysator nicht mehr wirksam, so steigt der Sauerstoffpartialdruck im Abgas an. An der Dreiphasengrenze der katalytisch aktiven Gegenelektrode ändert sich nichts, weil das Elektrodenmaterial für eine vollständige Umsetzung sorgt, bevor das Gas an die Dreiphasengrenze gelangt. An der Dreiphasengrenze der katalytisch inaktiven Meßelektrode dagegen steigt der Sauerstoffpartialdruck an, so daß sich eine um etwa 50 Millivolt höhere Potentialdifferenz als im vorgenannten Falle ergibt. Der Unterschied dieser beiden Potentiale, der sich bei voll wirksamem bzw. bei unwirksamem Nachverbrennungskatalysator ergibt, läßt sich als Warnsignal für eine entsprechende, nicht zu dieser Erfindung gehörende Steuereinrichtung verwenden, um anzudeuten, daß der Nachverbrennungskatalysator nicht mehr voll wirksam ist.

409832/0482

Bei der zweiten Variante besteht die Gegen- oder Bezugselektrode aus einem elektronenleitenden Material und steht nicht mit dem Abgas, sondern mit Luft oder mit einem gasdicht abgeschlossenen Bezugssystem aus einem Metall/Metalloxid-Gemisch oder aus einem Gemisch zweier Oxide eines Metalles in zwei Wertigkeitsstufen in Kontakt. Als derartige Bezugssysteme eignen sich Ni/NiO, Cu/Cu<sub>2</sub>O, Co/CoO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, wobei die Gemische jeweils im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 vorliegen.

Weitere Einzelheiten der Erfindung sollen im folgenden anhand der Figuren 1 bis 5 erläutert werden. Es bedeuten:

- Fig. 1 und 2 Querschnitte durch verschiedene Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Meßfühlers,  
Fig. 3 einen Schnitt und Fig. 4 eine Vorderansicht weiterer Ausführungsarten des erfindungsgemäßen Meßfühlers,  
Fig. 5 einen Schnitt durch eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Meßfühlers, bei der die Gegenelektrode mit einem Metall/Metalloxid-Gemisch in Verbindung steht.

Der Meßfühler gemäß Fig. 1 besteht aus einem rechteckigen Täfelchen aus stabilisiertem, sauerstoffionenleitendem Zirkondioxid 13 als Festelektrolyt, auf den eine katalytisch aktive, d.h. die Gleichgewichtseinstellung des Abgases katalysierende Gegenelektrode 14 und eine katalytisch inaktive, d.h. die Gleichgewichtseinstellung des Abgases nicht katalysierende Meßelektrode 15 aufgebracht sind. Die katalytisch aktive Gegen-elektrode 14 besteht aus Platin, aus einer Platinlegierung mit anderen Platinmetallen als Legierungskomponente oder aus oxidischen Systemen wie Kupfer-Chrom-Oxid, das gegebenenfalls mit Bariumoxid oder Nickeloxid dotiert ist, oder Lanthan-Kobalt-Oxid, das gegebenenfalls mit Strontiumoxid dotiert ist. Die katalytisch inaktive Meßelektrode 15 besteht aus Gold oder Silber. Die Elektroden werden mit Hilfe einer Dün-

409832/0482

schicht- oder Dickschichttechnik z. B. durch thermisches Aufdampfen, durch Kathodenersteräubung, durch Gasphasenabscheidung, durch chemische Reduktion, durch galvanische Abscheidung, durch Einsintern von siebgedruckten Pasten einzeln oder in Kombination aufgebracht. Wichtig ist, daß die Elektroden für Sauerstoff durchlässig sind. - Es ist vorteilhaft, die von den Elektroden nicht bedeckten Teile des Festelektrolyten mit einer gasdichten Abdeckschicht 16 zu versehen. Diese gasdichte Abdeckschicht besteht aus Kalium-Aluminium-Silikat, Barium-Aluminium- oder Barium-Calcium-Aluminumsilikaten. Diese Schichten werden nach den in der Keramik üblichen Verfahren aufgebracht.

Fig. 2 zeigt eine Ausführungsform des Meßfühlers, bei dem die Elektroden gegen mechanischen und chemischen Angriff, z.B gegen Katalysatorgifte geschützt sind, indem die Elektroden 14 und 15 zusätzlich noch eine poröse Schutzschicht 17 erhalten. Diese Schutzschicht besteht aus einem Metall, einer Metallelegierung, einem Oxid, einem Mischoxid wie z.B. Magnesium-Spinell, aus dem Gemisch mehrerer Oxide, aus Hartstoffen wie Karbiden, Boriden, Nitriden von Übergangsmetallen, aus silikatischen Materialien wie hochschmelzendem Sinterglas oder aus feuerfesten keramischen Materialien, die auch als Rohstoffe bzw. Rohstoffmischungen wie Kaolin oder Talkum, gegebenenfalls unter Zusatz von Flußmitteln wie Feldspat, Nephelinsyenit oder Wollastonit aufgetragen und anschließend eingesintert werden können. Statt einer porösen Schutzschicht über den Elektroden kann der ganze Meßföhler auch von einer porösen Schutzhülse, die aus den gleichen Stoffen, wie sie oben genannt sind, hergestellt ist, umgeben sein. Es ist ferner möglich, eine poröse, elektrisch isolierende Schutzschicht auf den ganzen Meßföhler aufzutragen, um so die Bildung von Kurzschlußbrücken zwischen den Elektroden zu verhindern und die Meßelektrode gegen katalytisch aktive Niederschläge aus dem Abgas zu schützen.

409832 / 0482

Bei Verwendung unterschiedlicher Elektroden 14 und 15 wird der Meßspannung eine Thermospannung überlagert. Diese Thermo- spannung, die zwar nicht groß ist und die nur eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweist, kann ausgeschaltet werden, wenn der Festelektrolyt gemäß Fig. 3 auf beiden Elektrodenseiten zunächst mit einer katalytisch inaktiven Elektrodenschicht 15 versehen wird, die dann zusätzlich auf einer Elektrodenseite mit einer katalytisch aktiven Schicht 14 verstärkt wird. Auch hier können die Elektroden mit porösen Schutzschichten 17 abgedeckt sein, wie das in Figur 3 gezeigt ist.

Ein höheres Meßsignal ist dadurch erzielbar, daß mindestens zwei Elektrodenpaare aus je einer katalytisch aktiven Gegenelektrode und einer katalytisch inaktiven Meßelektrode in Reihe geschaltet werden. Dies kann entweder dadurch geschehen, daß mindestens zwei Meßfühler in Reihe geschaltet werden. Einfacher ist es jedoch, wenn gemäß Fig. 4 mehrere Elektrodenpaare auf einem einzigen Festelektrolytkörper untergebracht werden, so daß auch hier eine Reihenschaltung mehrerer Zellen entsteht.

Gemäß Fig. 4 ergibt sich dabei auf dem Festelektrolyt-Körper 13 der folgende Aufbau: Es werden zunächst drei Streifen 20, 21 und 22 aus Gold auf den Festelektrolyten aufgebracht. Zwischen diesen Streifen 20, 21 und 22 befinden sich unbedeckte Streifen von Festelektrolyt 13. Auf die untere Hälfte der Goldstreifen 21 und 22 wird in der halben Breite des Goldstreifens auf diesen je ein Streifen aus Platin 23 bzw. 24 aufgebracht. Ein weiterer Platinstreifen 25 befindet sich in entsprechendem Abstand von dem Goldstreifen 22 im oberen Teil des Meßfühlers. Auf diese Weise erreicht man eine Hintereinanderschaltung dreier Meßfühler und somit eine Verdreifachung des Meßsignals. Die drei hintereinandergeschalteten Einzelspannungen  $U_1 - U_3$  entstehen zwischen den folgenden Punkten:

409832/0482

$U_1$  zwischen 20 und 23,  $U_2$  zwischen 21 und 24,  $U_3$  zwischen 22 und 25. Auch hier können die von den Elektroden nicht bedeckten Teile des Festelektrolyten 13 mit hier nicht dargestellten, gasdichten Abdeckschichten bedeckt sein, wie das in den Figuren 1 und 2 als Ziffer 16 gezeigt ist.

In Fig. 5 ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Meßfühlers dargestellt, bei dem die Gegenelektrode nicht mit dem Abgas in Kontakt ist. Der Meßföhler besteht aus einem einseitig geschlossenen Rohr 26 aus ionenleitendem Zirkondioxid als Festelektrolyt, dessen äußere, dem Abgas ausgesetzte Fläche eine als Meßelektrode dienende Schicht 27 aus katalytisch inaktivem Gold oder Silber trägt. Auf der inneren Oberfläche des einseitig geschlossenen Rohres 26 befindet sich eine schmale Leiterbahn 28 aus Gold oder Silber zur Kontaktierung des aus einem stöchiometrischen Ni/NiO-Gemisch bestehenden Bezugssystems 29, das für einen konstanten Sauerstoffpartialdruck sorgt. Das Bezugssystem 29 ist mit einem Deckel 30, der aus gasdicht abgedeckter Keramik oder aus einer gasdichten Glasur bzw. Glaseinschmelzung besteht, verschlossen. Das Potential wird zwischen den Punkten 31 und 32 abgenommen. An die Stelle des Bezugssystems 29 kann auch Luft treten, wenn dafür gesorgt wird, daß in das Innere des Rohres 26 kein Abgas gelangt, z. B. durch gasdichten Einbau des Meßfühlers in eine Halterung.

Der erfindungsgemäße Meßföhler gestattet in einfacher Weise die Kontrolle der Funktionsfähigkeit eines Nachverbrennungskatalysators für die Abgase von Brennkraftmaschinen. Die Tatsache, daß bei Meßfühlern nach den Ausführungsformen der Figuren 1 - 4 ein Bezugsgas für die Messung nicht notwendig ist, führt zu einem einfachen Aufbau des Meßfühlers. Charakteristisch für diese Meßfühler ist der Umstand, daß das

Meßsignal bei einem funktionsfähigen Nachverbrennungskatalysator kleiner ist als bei einem nicht mehr funktionsfähigen Nachverbrennungskatalysator. Die Vergrößerung des Meßsignals kann daher direkt für eine Warneinrichtung verwendet werden. Eine weitere Vergrößerung des Signals kann durch elektrische Hintereinanderschaltung mehrerer Zellen erreicht werden.

409832/0482

Ansprüche

1. Meßfühler für die Überwachung der Funktionsfähigkeit von Katalysatoren in Abgasentgiftungsanlagen unter Verwendung einer Sauerstoff-Konzentrationskette mit ionenleitendem Festelektrolyten, der mindestens zwei Elektroden trägt, von denen mindestens eine, als Meßelektrode dienende erste Elektrode vom Abgas umspült ist, nachdem dieses den Katalysator passiert hat, dadurch gekennzeichnet, daß diese als Meßelektrode dienende erste Elektrode aus solchen Metallen besteht, die die Einstellung des thermodynamischen Gasgleichgewichtes nicht zu katalysieren vermögen.
2. Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine als Gegenelektrode dienende zweite Elektrode aus einem die Einstellung des thermodynamischen Gasgleichgewichtes katalysierenden Material besteht und ebenfalls vom Abgas umspült ist.
3. Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine als Gegenelektrode dienende zweite Elektrode aus einem elektronenleitenden Material besteht und mit Luft oder mit einem gasdicht abgeschlossenen Bezugssystem aus einem Metall/Metalloxid-Gemisch oder aus einem Gemisch zweier Oxide eines Metalles in zwei Wertigkeitsstufen in Kontakt steht.

409832 / 0482

4. Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode aus Gold oder Silber besteht.
5. Meßfühler nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenelektrode aus Platin, aus einer Platin-Legierung mit anderen Platinmetallen als Legierungskomponente oder aus oxidischen Systemen wie Kupfer-Chrom-Oxid, das gegebenenfalls mit Bariumoxid oder Nickeloxid dotiert ist, oder Lanthan-Kobalt-Oxid, das gegebenenfalls mit Strontiumoxid dotiert ist, besteht.
6. Meßfühler nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das gasdicht abgeschlossene Bezugssystem aus Ni/NiO, Cu/Cu<sub>2</sub>O, Co/CoO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, jeweils im stöchiometrischen Verhältnis 1:1, besteht.
7. Meßfühler nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden mit einer porösen Schutzschicht versehen sind.
8. Meßfühler nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der ganze Meßfühler mit einer porösen, elektrisch isolierenden Schutzschicht versehen ist.

9. Meßfühler nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung einer höheren Meßspannung mindestens zwei Zellen, bestehend aus je einer Meß- und einer Gegenelektrode, in Reihe geschaltet sind.
10. Meßfühler nach einem der Ansprüche 1, 2, 4, 5 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ausschaltung einer Thermo- spannung die Gegenelektrode aus zwei Schichten besteht, von denen die erste Schicht aus dem gleichen, die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes nicht katalysierenden Metall besteht, wie die Meßelektrode, während die fest auf der ersten Schicht haftende zweite Schicht aus dem die Einstellung des thermodynamischen Gasgleichgewichtes katalysierenden Material besteht.

409832 / 0482

.13.

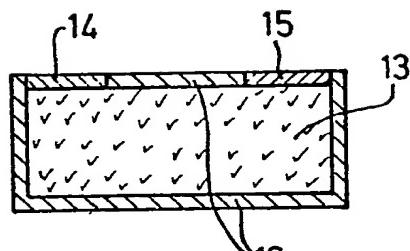


Fig.1

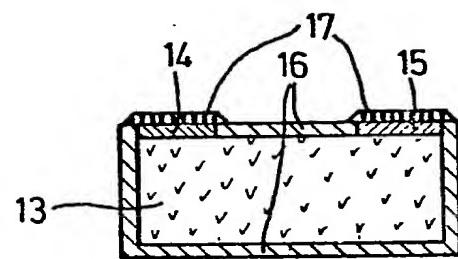


Fig.2

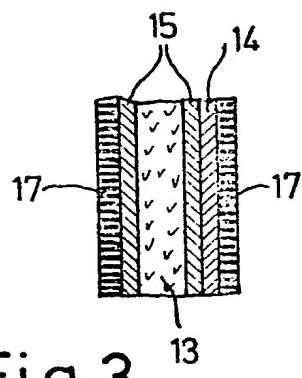


Fig.3

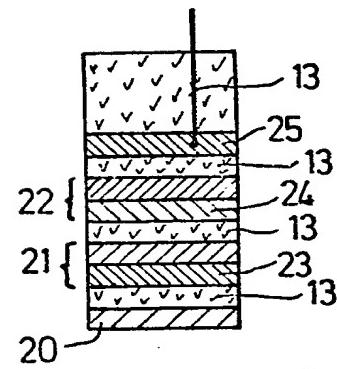


Fig.4

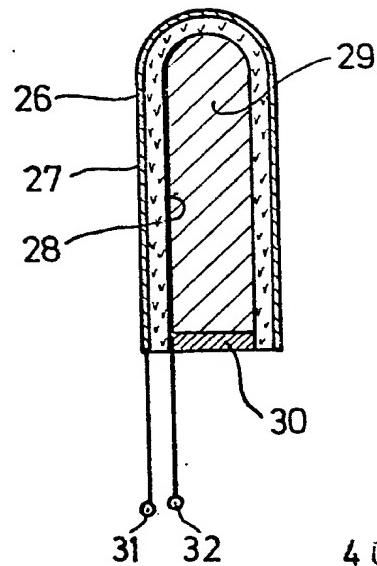


Fig.5

409832 / 0482

14k 3-14 AT: 31.01.1973 OT: 08.08.1974